

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

12.12.03

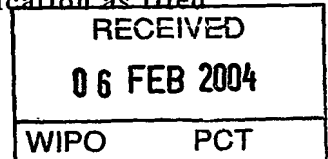
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 7月22日

出願番号
Application Number: 特願2003-277714
[ST. 10/C]: [JP2003-277714]

出願人
Applicant(s): 財団法人大阪産業振興機構



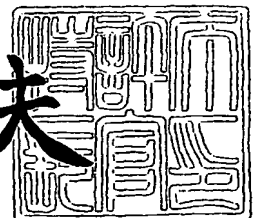
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 189544
【提出日】 平成15年 7月22日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B82B 1/00
B82B 3/00

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府箕面市小野原東3-4-32 プチメゾン205号室
【氏名】 黒崎 健

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県芦屋市東芦屋町25-36
【氏名】 山中 伸介

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府箕面市小野原東2-2-25 フランクビル302号室
【氏名】 濱口 豪

【発明者】
【住所又は居所】 京都府京都市上京区中立売通室町西入三丁町465
【氏名】 宇埜 正美

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府箕面市小野原東5-1-22 エバンスビル302号
【氏名】 牟田 浩明

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府豊中市長興寺南2-1-32
【氏名】 釘宮 公一

【特許出願人】
【識別番号】 801000061
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区本町橋2番5号 マイドームおおさか内
【氏名又は名称】 財団法人大阪産業振興機構

【代理人】
【識別番号】 100086405
【弁理士】
【氏名又は名称】 河宮 治
【電話番号】 06-6949-1261
【ファクシミリ番号】 06-6949-0361

【選任した代理人】
【識別番号】 100091465
【弁理士】
【氏名又は名称】 石井 久夫
【電話番号】 06-6949-1261
【ファクシミリ番号】 06-6949-0361

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 163028
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0118099

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

遷移元素、ⅠA族元素、ⅡA族元素、ⅢB族元素、ⅣB族元素、ⅤB族元素、またはⅥB族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種で、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素の酸化物からなるナノホールであって、該ナノホールが基盤の少なくとも1主要面に束状に集積してなることを特徴とする基盤付酸化物ナノホールアレイ。

【請求項 2】

遷移元素、ⅠA族元素、ⅡA族元素、ⅢB族元素、ⅣB族元素、ⅤB族元素、またはⅥB族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種で、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素から選ばれる第1の酸化物と第2の酸化物の積層構造からなるナノホールであって、該ナノホールが基盤の少なくとも1主要面に束状に集積してなることを特徴とする基盤付酸化物ナノホールアレイ。

【請求項 3】

遷移元素、ⅠA族元素、ⅡA族元素、ⅢB族元素、ⅣB族元素、ⅤB族元素、またはⅥB族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種で、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素の酸化物からなり、金属微粒子を含むナノホールであって、該ナノホールが基盤の少なくとも1主要面に束状に集積してなることを特徴とする基盤付酸化物ナノホールアレイ。

【請求項 4】

遷移元素、ⅠA族元素、ⅡA族元素、ⅢB族元素、ⅣB族元素、ⅤB族元素、またはⅥB族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種で、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素から選ばれる少なくとも第1の酸化物と第2の酸化物の複合酸化物からなるナノホールであって、該ナノホールが基盤の少なくとも1主要面に束状に集積してなることを特徴とする基盤付酸化物ナノホールアレイ。

【請求項 5】

ナノホールを形成する酸化物中に酸化アルミニウムが全酸化物の0.1容量%以上残留する請求項1ないし4のいずれかに記載の基盤付酸化物ナノホールアレイ。

【請求項 6】

遷移元素、ⅠA族元素、ⅡA族元素、ⅢB族元素、ⅣB族元素、ⅤB族元素、またはⅥB族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素の酸化物を窒化してなるナノホールであって、該ナノホールが基盤の少なくとも1主要面に束状に集積してなることを特徴とする基盤付窒化物ナノホールアレイ。

【請求項 7】

遷移元素、ⅠA族元素、ⅡA族元素、ⅢB族元素、ⅣB族元素、ⅤB族元素、またはⅥB族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素の酸化物を還元してなるナノホールであって、該ナノホールが基盤の少なくとも1主要面に束状に集積してなることを特徴とする基盤付金属ナノホールアレイ。

【請求項 8】

遷移元素、ⅠA族元素、ⅡA族元素、ⅢB族元素、ⅣB族元素、ⅤB族元素、またはⅥB族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素の酸化物を炭化处理してなるナノホールであって、該ナノホールが基盤の少なくとも1主要面に束状に集積してなることを特徴とする基盤付炭化物ナノホールアレイ。

【請求項 9】

ナノホールが少なくとも1 μm 以上の長さを有する請求項1ないし8のいずれかに記載の基盤付ナノホールアレイ。

【請求項 10】

ナノホールの孔長/口径比（アスペクト比）が5以上である請求項1ないし8のいずれかに記載の基盤付ナノホールアレイ。

【請求項 11】

基盤が導電性金属または非金属である請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の基盤付ナノホールアレイ。

【請求項 12】

酸化物からなり、ナノ構造を有する層を基盤の少なくとも 1 つの主要面に備えるテンプレートを用意する工程と、目標酸化物の金属元素を含むフッ化物錯体イオンが存在する溶液を調整する工程と、上記酸化物テンプレートを上記溶液に浸漬し、テンプレートの酸化物からなるナノ構造層の一部または全部を目標酸化物で置換する反応工程を含むことを特徴とする酸化物ナノ構造体の製造方法。

【請求項 13】

上記テンプレートが陽極酸化されたアルミニウム層が形成されている金属または非金属の基盤である請求項 12 に記載の酸化物ナノ構造体の製造方法。

【請求項 14】

目標酸化物が、遷移元素、IA 族元素、IIA 族元素、IIIB 族元素、IVB 族元素、VB 族元素またはVIB 族元素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素の酸化物からなる請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

上記フッ化物錯体イオンが 0.01 mol/l 以上の濃度で、水溶液中に存在する請求項 12 に記載の方法。

【請求項 16】

上記フッ化物錯体イオンが、式： MF_x^{y-} （但し、式中、M は遷移元素、IA 族元素、IIA 族元素、IIIB 族元素、IVB 族元素、VB 族元素またはVIB 族元素、x はフッ素原子の数、y は価数）の形で存在する水溶液として調整される請求項 12 に記載の方法。

【請求項 17】

目標酸化物が、上記溶液中でフッ化物錯体イオンの加水分解により形成される水酸化物を経由して形成される請求項 12 に記載の方法。

【請求項 18】

上記テンプレートの酸化物と目標酸化物との置換反応工程が、テンプレートの酸化物の溶解反応と目標酸化物の析出反応とにより行なわれる請求項 12 に記載の方法。

【請求項 19】

上記置換反応が大気圧下、 0°C から 80°C の範囲で行なわれる請求項 12 に記載の方法。

【請求項 20】

上記置換反応が大気圧下、 5°C から 40°C の範囲で行なわれる請求項 12 に記載の方法。

【請求項 21】

上記置換反応が、前後して行われる、少なくとも第 1 の金属フッ化物錯体イオンを含む溶液で行なう第 1 の置換反応と第 2 の金属フッ化物錯体イオンを含む溶液で行なう第 2 の置換反応とからなり、少なくとも第 1 の金属酸化物と第 2 の金属酸化物の積層した酸化物ナノホールアレイを製造する請求項 12 に記載の方法。

【請求項 22】

上記置換反応が、少なくとも第 1 の金属フッ化物錯体イオンと第 2 の金属フッ化物錯体イオンを含む溶液で行なう置換反応からなり、少なくとも第 1 の金属と第 2 の金属の複合酸化物からなる酸化物ナノホールアレイを製造する請求項 12 に記載の方法。

【請求項 23】

上記置換反応が、少なくとも 1 種の金属フッ化物錯体イオンと少なくとも 1 種の金属微粒子を含む溶液で行なう置換反応からなり、金属微粒子を含む酸化物ナノホール構造を製造する請求項 12 に記載の方法。

【請求項 24】

上記置換反応を光照射、放射線照射、超音波照射のいずれかの適用下で行なう請求項 12 に記載の方法。

【請求項 25】

陽極酸化処理によりナノ構造が形成された酸化アルミニウム（陽極酸化アルミナ）層を

アルミニウム金属基盤の少なくとも1つの主要面に有するテンプレートを使用することを特徴とする請求項12に記載の製造方法。

【請求項26】

孔が一方の面に規則的に広がっている構造を有するテンプレートを基盤の少なくとも1つの主要面上に結合して使用することを特徴とする請求項12に記載のナノ構造体の製造方法。

【請求項27】

孔が一方の面から他方の面に貫通する構造を有するテンプレートを基盤の少なくとも1つの主要面上に結合して使用することを特徴とする請求項12に記載のナノ構造体の製造方法。

【請求項28】

上記テンプレートのナノ構造が陽極酸化条件により調整される請求項25記載の方法。

【請求項29】

請求項12の方法で製造された基盤上の酸化物ナノホールアレイ層を加熱処理することの特徴とする基盤付ナノホールアレイの後処理方法。

【請求項30】

請求項12の方法で製造された基盤上の酸化物ナノホールアレイ層を還元処理して金属ナノホールアレイとすることを特徴とする基盤付金属ナノホールアレイの製造方法。

【請求項31】

請求項12の方法で製造された基盤上の酸化物ナノホールアレイ層を窒化処理して窒化物ナノホールアレイ層とすることを特徴とする基盤付窒化物ナノホールアレイの製造方法。

【請求項32】

請求項12の方法で製造された基盤上の酸化物ナノホールアレイ層を炭化処理して炭化物ナノホールアレイ層とすることを特徴とする基盤付炭化物ナノホールアレイの製造方法。

【請求項33】

TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 SiO_2 又はその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールが有底であって、少なくとも $1\mu m$ 以上の孔長を有し、ナノホールの孔長/口径比（アスペクト比）が5以上であるナノホールが基盤の少なくとも1つの主表面上に束状に集積してなるナノホールアレイ層を有することを特徴とする光触媒用ナノホールアレイ。

【請求項34】

TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 SiO_2 又はその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールが有底であって、少なくとも $1\mu m$ 以上の孔長を有し、ナノホールの孔長/口径比（アスペクト比）が5以上であるナノホールが基盤の少なくとも1つの主表面上に束状に集積してなるナノホールアレイ層を有し、少なくともAg、Pt、Cu微粒子から選ばれる1種をナノホール内に分散させたことを特徴とする可視光応答型触媒用ナノホールアレイ。

【請求項35】

TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 SiO_2 又はその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールが有底であって、少なくとも $1\mu m$ 以上の孔長を有し、ナノホールの孔長/口径比（アスペクト比）が5以上であるナノホールが基盤の少なくとも1つの主表面上に束状に集積してなるナノホールアレイ層を有し、ナノホール内にAgが担持されてなるフォトクロミズム用ナノホールアレイ。

【請求項36】

TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 SiO_2 又はその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールが有底であって、少なくとも $1\mu m$ 以上の孔長を有し、ナノホールの孔長/口径比（アスペクト比）が5以上であるナノホールが基盤の少なくとも1つの主表面上に束状に集積してなるナノホールアレイ層を有し、ナノホール中に WO_3 が担持さ

れてなることを特徴とするエネルギー貯蔵型光触媒用ナノホールアレイ。

【請求項37】

TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 SiO_2 又はその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールが有底であって、少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の孔長を有し、ナノホールの孔長/口径比（アスペクト比）が5以上であるナノホールが基盤の少なくとも1つの主表面上に束状に集積してなるナノホールアレイ層を有し、電解液の接触用に用いる色素増感型太陽電池用ナノホールアレイ。

【請求項38】

V_2O_5 、又は TiO_2 あるいはその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールが有底であって、少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の孔長を有し、ナノホールの孔長/口径比（アスペクト比）が5以上であるナノホールが基盤の少なくとも1つの主表面上に束状に集積してなるナノホールアレイ層を有することを特徴とするリチウムイオンバッテリー正極用ナノホールアレイ。

【請求項39】

ZnO 、又は TiO あるいはその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールが有底であって、少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の孔長を有し、ナノホールの孔長/口径比（アスペクト比）が5以上であるナノホールが基盤の少なくとも1つの主表面上に束状に集積してなるナノホールアレイ層を有することを特徴とする熱電変換材料用ナノホールアレイ。

【請求項40】

ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、又は ZrO_2 あるいはその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールが有底であって、少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の孔長を有し、ナノホールの孔長/口径比（アスペクト比）が5以上であるナノホールが基盤の少なくとも1つの主表面上に束状に集積してなるナノホールアレイ層を有し、ナノホール中にナノ金属を埋め込んでなることを特徴とする熱電変換材料用ナノホールアレイ。

【請求項41】

TiO 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 またはその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールが有底であって、少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の孔長を有し、ナノホールの孔長/口径比（アスペクト比）が5以上であるナノホールが基盤の少なくとも1つの主表面上に束状に集積してなるナノホールアレイ層を有することを特徴とするガスセンサー用ナノホールアレイ。

【請求項42】

SnO_2 からなり、あるいはその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールが有底であって、少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の孔長を有し、ナノホールの孔長/口径比（アスペクト比）が5以上であるナノホールが基盤の少なくとも1つの主表面上に束状に集積してなるナノホールアレイ層を有することを特徴とする湿度センサー用ナノホールアレイ。

【請求項43】

TiO 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 またはその混合物あるいはその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールが有底であって、少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の孔長を有し、ナノホールの孔長/口径比（アスペクト比）が5以上であるナノホールが基盤の少なくとも1つの主表面上に束状に集積してなるナノホールアレイ層を有することを特徴とするにおいセンサー用ナノホールアレイ。

【請求項44】

TiO_2 からなり、あるいはその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールが有底であって、少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の孔長を有し、ナノホールの孔長/口径比（アスペクト比）が5以上であるナノホールが基盤の少なくとも1つの主表面上に束状に集積してなるナノホールアレイ層を有することを特徴とする光センサー用ナノホールアレイ。

【請求項45】

TiO_2 からなり、あるいはその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールが有底であって、少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の孔長を有し、ナノホールの孔長/口径比（アスペクト比）が 5 以上であるナノホールが基盤の少なくとも 1 つの主表面上に束状に集積してなるナノホールアレイ層を有することを特徴とするフォトニック結晶用ナノホールアレイ。

【請求項 46】

式： MO_y （但し、M は Zr, Fe, Ni, Ti, 又は Si である。）で示される酸化物からなり、あるいはその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールが有底であって、少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の孔長を有し、ナノホールの孔長/口径比（アスペクト比）が 5 以上であるナノホールが基盤の少なくとも 1 つの主表面上に束状に集積してなるナノホールアレイ層を有し、（ナノホールアレイ層中に） Li_2O を担持してなることを特徴とする CO_2 固定材料用ナノホールアレイ。

【請求項 47】

式： Li_xMO_y （但し、M は Zr, Fe, Ni, Ti, 又は Si である。）で示される酸化物からなり、あるいはその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールが有底であって、少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の孔長を有し、ナノホールの孔長/口径比（アスペクト比）が 5 以上であるナノホールが基盤の少なくとも 1 つの主表面上に束状に集積してなるナノホールアレイ層を有することを特徴とする CO_2 固定材料用ナノホールアレイ。

【請求項 48】

Fe_2O_3 と ZrO_2 、 Fe_2O_3 と TiO_2 、 Fe_2O_3 と SnO_2 のいずれか一種類の組を含む積層酸化物からなり、あるいはその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールが有底であって、少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の孔長を有し、ナノホールの孔長/口径比（アスペクト比）が 5 以上であるナノホールが基盤の少なくとも 1 つの主表面上に束状に集積してなるナノホールアレイ層を有することを特徴とする高密度記憶媒体用ナノホールアレイ。

【書類名】明細書

【発明の名称】基盤付酸化物ナノホールアレイ、およびその製造方法ならびにその用途

【技術分野】

【0001】

本発明は、基盤付酸化物ナノホールアレイ、およびその製造方法ならびにその用途に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来のナノ構造材料としては陽極酸化された酸化アルミニウム（陽極酸化アルミナ）が汎用されているに過ぎず、他の酸化物ナノ構造材料としては陽極酸化アルミナの微細構造を転写して形成される多孔質 TiO_2 （非特許文献1）、光電気化学エッチングにより TiO_2 表面の微細構造を作成したナノ構造（非特許文献2）が提案されている。

【非特許文献1】Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31 (1992) pp. L1775-L1777 Part 2, No. 12B, 15 December 1992

【非特許文献2】第18回 固体・表面光化学討論会（平成11年11月29日発表）「光電気化学エッチングによる TiO_2 表面の微細構造制御」

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、前者の方法では、陽極酸化アルミナの微細構造を転写する方法であるため、生産性が悪く、しかも形成される微細構造の膜厚が $2\sim 3\mu m$ 程度であるため、デバイスの各種機能要素として使用するには不十分であり、他方、後者の方法では光電気化学反応を受ける TiO_2 材料のみが対象となり、しかも $1300^\circ C$ という高温で6時間という長時間を要するため、生産性に問題がある。

そこで、本発明者らは、目標酸化物を、加工するのでなく直接所望の基盤を有する酸化物ナノホールアレイを製造する方法を目的として、鋭意研究の結果、陽極酸化条件によりナノ構造を制御し易い陽極酸化アルミナのナノ構造をテンプレートとすると、特定の置換反応により目標とする酸化物のナノホールアレイ層を基盤上に容易に製造することができることを見出した。ここで、従来の陽極酸化アルミナのナノ構造は、図1に示すように基盤1に規則的な孔2が一方の面に広がっている状態であるが、本発明に係る酸化物ナノホールアレイ3の構造は、図2に示すように、基盤上に孔長/口径比（アスペクト比）が5以上のチューブ状体4が束状に基盤5の上に集積したナノ構造層3を有している。したがって、本発明は下記従来方法のように電解法になじむ酸化アルミニウムに限定されることなく、各種酸化物等からなる構造耐性のある基盤を有する酸化物ナノホールアレイを提供することを第1の目的とする。

また、本発明の第2の目的は、各種酸化物のナノホールアレイ層を形成した基盤をアルミニウムの陽極酸化法でなく、基盤上に備えたナノ構造を有する各種酸化物を、置換法により目的酸化物に直接変換し、目的酸化物のナノホールアレイ構造を直接製造する方法を提供することにある。

さらに、各種酸化物のナノホールアレイ層が基盤上に形成されると、各種広い用途に利用可能である。したがって、本発明は酸化物ナノホールアレイの各種有用な用途を提供することを第3の目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、酸化アルミニウムからなるナノ構造体がフッ化物錯体イオンの存在する水溶液中でフッ化物錯体を構成する金属元素の酸化物と置換することを見出してなされたもので、遷移元素、IA族元素、IIA族元素、IIIB族元素、IVB族元素、VB族元素、またはVIB族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種で、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素の酸化物からなるナノホールであって、該ナノホールが基盤の少なくとも1主

要面に束状に集積してなることを特徴とする基盤付酸化物ナノホールアレイを提供するものである。

また、上記酸化物は遷移元素、I A 族元素、IIA 族元素、IIIB 族元素、IVB 族元素、V B 族元素、またはVIB 族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素から選ばれる第1の酸化物と第2の酸化物の積層構造とすることもできる。

例えば、積層酸化物ナノホールアレイの具体例として、 TiO_2 ナノホールアレイと SnO_2 ナノホールアレイが積層した積層酸化物ナノホールアレイが挙げられる。

さらに、酸化物に、金属微粒子を含め、ナノホールの貫通孔が束状に集積してなる酸化物ナノホールアレイとすることもでき、さらにまた、第1の酸化物と第2の酸化物の複合酸化物からなり、ナノホールが束状に集積してなる酸化物ナノホールアレイ層を基盤上に形成することもできる。

例えば、金属微粒子分散の具体例として、Au、Ag、Pt 及び Cu からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んだ TiO_2 ナノホールアレイ層を基盤上に形成したものが挙げられる。

また、複合酸化物ナノホールアレイの具体例として、 $La_2Ti_2O_7$ ナノホールアレイ層を基盤上に形成したものが挙げられる。

【0005】

本発明に係るナノホールアレイは、陽極酸化アルミナ層を形成したテンプレートを利用してアルミナ層を目標酸化物により置換したものであるから、テンプレートの酸化アルミニウムが置換された全酸化物の0.1容量%以上残留する。

残留酸化アルミニウムの除去が必要な場合の処理として、NaOHによるエッチングを行い、陽極酸化アルミナを溶解処理する方法が使用できる。

【0006】

本発明に係る基盤付酸化物ナノホールアレイは後処理により、基盤付窒化物ナノホールアレイ、基盤付金属ナノホールアレイ、基盤付炭化物ナノホールアレイとすることができる。

熱処理した基盤付酸化物ナノホールアレイでは、それ自体基盤により所定の構造強度を有するが、ナノホール層は適切な熱処理を施すことで、ナノホールアレイ層に強度を持たせるとともに、その結晶性を上げ、性能を向上させることができる。基盤付窒化物ナノホールアレイ及び基盤付炭化物ナノホールアレイでは、窒化物、炭化物は硬度が高いことからインプリント材料として用いることができる。また、基盤が電気伝導性を持つ場合は、基盤を電極として用いることができる。基盤付金属ナノホールアレイでは、金属は加工性が大きい様々な形状に加工しての利用が可能となる。また、電気伝導性がよいことから、電極用材料として用いることができる。

【0007】

本発明によれば、ナノホールが少なくとも $1\mu m$ 以上の長さを有する有底のナノホールアレイが得られる。ナノホールの長さ/口径比（アスペクト比）が5以上であるから、各種デバイスの機能材料として有用である。

【0008】

本発明は、酸化物からなり、ナノ構造を有する層を基盤の少なくとも1つの主要面に備えるテンプレートを用意する工程と、目標酸化物の金属元素を含むフッ化物錯体イオンが存在する溶液を調整する工程と、上記酸化物テンプレートを上記溶液に浸漬し、テンプレートの酸化物からなるナノ構造層の一部または全部を目標酸化物で置換する反応工程を含むことを特徴とする酸化物ナノ構造体の製造方法にある。

上記テンプレートとしては、陽極酸化されたアルミニウム層が形成されている金属または非金属の基盤が挙げられる。

本発明によれば、テンプレートのナノ構造層の一部又は全部を、一定の水溶液中への浸漬によって、目標酸化物で置換することで、目標酸化物のナノホールアレイ層を基盤上に製造することができる。

【0009】

目標酸化物は、遷移元素、IA族元素、IIA族元素、IIIB族元素、IVB族元素、VB族元素またはVIB族元素であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素であれば、テンプレートの酸化物からなるナノ構造層と置換することが可能である。水溶液中の上記フッ化物錯体イオンは0.01 mol/l以上の濃度であると、好ましい置換反応速度を得ることができる。

【0010】

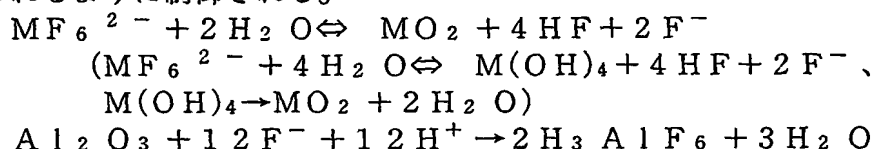
上記フッ化物錯体イオンは、式： MF_x^{y-} （但し、式中、Mは遷移元素、IA族元素、IIA族元素、IIIB族元素、IVB族元素、VB族元素またはVIB族元素を、xはフッ素原子の数を、yは価数を示す）の形で存在する水溶液として調整される。

【0011】

上記フッ化物錯体イオン MF_6^{2-} は水溶液中で水酸化物と平衡状態にあり、 Al_2O_3 の溶解に伴い、目標酸化物又はその前駆物質である水酸化物の形成が同時に進行すると思われる。したがって、目標酸化物が、上記溶液中でフッ化物錯体イオンの加水分解により水酸化物を形成する金属元素からなる群から選ばれるのがよい。

【0012】

上記テンプレートのナノ構造層の酸化物と目標酸化物との置換反応工程は、次の反応式で示されるように、テンプレートの酸化物の溶解反応と目標酸化物の析出反応とにより行なわれるように制御される。



【0013】

上記置換反応は大気圧下、0℃から80℃、好ましくは5℃から40℃の範囲で行なわれるのが好ましい。0℃では酸化物の置換反応が充分でなく、特に、5℃未満では基盤上に形成されたナノ構造の酸化物の置換反応速度が十分でなく、40℃を超えると析出酸化物粒径が不均一で形状制御が困難となるからである。

【0014】

上記置換反応は、前後して行われる複数の置換反応からなり、第1の金属フッ化物錯体イオンを含む溶液で第1の置換反応を行い、次いで第2の金属フッ化物錯体イオンを含む溶液で第2の置換反応を行うと、第1の金属酸化物と第2の金属酸化物の積層した酸化物ナノホールアレイ層を基盤上に置換反応により製造することができる。

【0015】

上記置換反応が、少なくとも第1の金属フッ化物錯体イオンと第2の金属フッ化物錯体イオンを含む溶液で行なわれると、少なくとも第1の金属と第2の金属の複合酸化物からなる酸化物ナノホールアレイ層を基盤上に置換反応により製造することができる。

【0016】

上記置換反応が、少なくとも1種の金属フッ化物錯体イオンと少なくとも1種の金属微粒子を含む溶液で行なわれると、金属微粒子を含む酸化物ナノホール構造を基盤上に製造することができる。

【0017】

本発明にかかる置換反応は、光照射、放射線照射、超音波照射のいずれかの適用下で行なうことにより置換反応を促進することができる。

ここで、光照射とは、反応時に任意の光を照射し、外部からエネルギーを付与することをいう。それにより反応の促進や結晶方位・結晶性の制御を行うことができる。

また、放射線照射とは、反応時に任意の照射線を照射し、外部からエネルギーを付与することをいう。それにより反応の促進や結晶方位・結晶性の制御を行うことができる。但し、一般に光照射よりも高エネルギーを付与することができる。

超音波照射とは、反応時に超音波を照射し、外部からエネルギーを付与するとともに攪

拌を行うことをいう。それによって反応の促進や結晶方位・結晶性の制御を行うこと、また、反応に均一性を持たせることができる。

【0018】

フッ化物錯体イオンの存在する水溶液中で、置換反応を起こす典型的な酸化物として、酸化アルミニウムが挙げられる。したがって、本発明では、陽極酸化処理によりナノ構造が形成された酸化アルミニウム（陽極酸化アルミナ）からなるテンプレートを使用するのが好ましいことを見出した。また、酸化アルミニウム層を適当な基盤上に結合してテンプレートを提供してもよい。本明細書において、テンプレートとは、本発明方法において用いる、酸化物からなる出発型材であって、最終目的酸化物の形状又は構造によって適宜選択できる形状又は構造をいう。

上記テンプレートのナノ構造体としては、図10(a)の概略断面図に示すような酸化アルミニウム101に規則的な孔102が一方の面に広がっているものが基盤101'上に存在する状態のものであってもよいし、図10(b)の概略断面図に示すように酸化アルミニウム103の一方の面から他方の面に貫通する孔104が存在するものが基盤103'の上に存在する状態であってもよい。

上記テンプレートのナノ構造は、陽極酸化条件である電解液種類、電解液濃度、電解電圧等の条件により調整可能である。例えば、電解電圧は口径の大きさに比例し、電解電圧5～250Vでは口径10～500nmとなる。また、電解電圧の大きさによって、電解液の種類を変えるのがよい。電解電圧5～30Vでは電解液として硫酸を用い、電解電圧30～120Vではシュウ酸を用い、電解電圧120～250Vでは磷酸を用いる。

【0019】

本発明方法で製造された基盤付酸化物ナノホールアレイには種々の後処理を施すことができる。例えば、加熱処理することにより基盤上の酸化物ナノホールアレイ層を焼結させ、強度を向上させることができる。また、酸化物ナノホールアレイ層を還元処理して、基盤上に金属ナノホールアレイ層を形成することができる。さらに、酸化物ナノホールアレイ層を窒化処理して基盤上に窒化物ナノホールアレイ層を形成することもできる。さらにまた、酸化物ナノホールアレイを炭化処理して基盤上に炭化物ナノホールアレイを形成することもできる。

ここで、上記加熱処理条件、還元処理条件、窒化処理条件、炭化処理条件としては、次の条件を選ぶのが好ましい。

加熱処理条件：100Wから500Wにて1分間から30分間、電子レンジにかける。好ましくは、500Wにて10分間である。その後、任意の温度にて焼結する。

還元処理条件：100Wから500Wにて1分間から30分間電子レンジにかける。好ましくは、500Wにて10分間である。その後、真空中もしくは還元雰囲気気で焼結する。

窒化処理条件：酸化物ナノホールアレイを真空中もしくは還元雰囲気気で熱処理することで金属ナノホールアレイにまで還元した後、窒素ガスもしくはアンモニアガスと高温にて反応させることで窒化物ナノホールアレイを得る。もしくは、ナノホールアレイを炭素と混合し、窒素ガスもしくはアンモニアガス中にて高温で反応させる。

炭化処理条件：酸化物ナノホールアレイを真空中もしくは還元雰囲気気で熱処理することで金属ナノホールアレイにまで還元した後、炭素と混合し、高温にて反応させることで炭化物ナノホールアレイを得る。

【0020】

本発明に係る酸化物ナノホールアレイの用途を列挙すれば、次の通りである。

1) TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 SiO_2 又はその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホール孔が少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの孔長/口径比（アスペクト比）が5以上であるナノホールが基盤上に束状に集積してなるナノホールアレイ層の場合は、光触媒用材料として有用である。特に、広い比表面積を有することから高い光触媒活性が得られる。

【0021】

2) TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 SiO_2 又はその混合物、もしくはそれらの複合酸

化物からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの孔長／口径比（アスペクト比）が5以上であるナノホールが基盤上に束状に集積してなるナノホールアレイ層の場合は、壁内に少なくとも Ag、Pt 及び Cu 微粒子から選ばれる1種を分散させることで可視光応答型光触媒用材料として有用なものとなる。特に広い比表面積を有することから高い光触媒活性が得られる。

【0022】

3) TiO_2 、又は SiO_2 からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの孔長／口径比（アスペクト比）が5以上であるナノホールが基盤上に束状に集積してなるナノホールアレイの場合は、Agが担持されることによりフォトリソミズム用ナノホールアレイとして有用である。特に、Agを多く担持させることができるので、「色を保存する」フォトリソミズム機能を増大させることができる。

【0023】

4) TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、又は SiO_2 からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの孔長／口径比（アスペクト比）が5以上であるナノホールが基盤上に束状に集積してなるナノホールアレイ層はまた、ナノホール中に WO_3 を担持することによりエネルギー貯蔵型光触媒用ナノホールアレイとして有用である。特に、ナノホール中の WO_3 は光を貯蔵し、さらに貯蔵した光で触媒特性を得ることができる新たな光触媒材料を提供する。

【0024】

5) TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 またはその混合物またはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの孔長／口径比（アスペクト比）が5以上であるナノホールが基盤上に束状に集積してなるナノホールアレイの場合は、色素増感型太陽電池ナノホールアレイとして有用である。特に、電解液との接触面積を増加させ、反応性を飛躍的に高めることができる。また、基盤は集電用電極として使用することもできる。

【0025】

6) V_2O_5 、又は TiO_2 からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの孔長／口径比（アスペクト比）が5以上であるナノホールが基盤上に束状に集積してなるナノホールアレイ層は、リチウムイオンバッテリー正極として有用である。正極における反応面積を増大させることができ、基盤は集電用電極としての機能を持たせることができるので、2次電池の性能を飛躍的に向上させることができる。

【0026】

7) ZnO 、又は TiO からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの孔長／口径比（アスペクト比）が5以上であるナノホールが基盤上に束状に集積してなるナノホールアレイは、熱電変換材料として有用である。熱伝導率を低く保ったまま、電気伝導率のみを向上させることができる。また、基盤は集電用電極としての機能を持たせることができる。

【0027】

8) ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、又は ZrO_2 からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの孔長／口径比（アスペクト比）が5以上であるナノホールが基盤上に束状に集積してなるナノホールアレイ層の場合は、ナノホール中にナノ金属を埋め込むと、熱電変換材料として有用である。熱伝導率を低く保ったまま、電気伝導率のみを向上させることができる。また、基盤は集電用電極としての機能を持たせることができる。

【0028】

9) TiO 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 またはその混合物からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの孔長／口径比（アスペクト比）が5以上であるナノホールが基盤上に束状に集積してなるナノホールアレイ層は、ガスセンサー用ナノホールアレイとして有用である。比表面積が大きいために、気体分子の吸着面積が増大し、センサー特性の向上に役立つ。また、基盤は集電用電極としての機能を持たせること

ができる。

【0029】

10) SnO_2 からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの孔長/口径比 (アスペクト比) が5以上であるナノホールが基盤上に束状に集積してなるナノホールアレイは、湿度センサー材料として有用である。また、基盤は集電用電極としての機能を持たせることができる。

【0030】

11) TiO 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 またはその混合物からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの孔長/口径比 (アスペクト比) が5以上であるナノホールが束状に集積してなるナノホールアレイ層は、においセンサー用ナノホールアレイとして有用である。また、基盤は集電用電極としての機能を持たせることができる。

【0031】

12) TiO_2 からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの孔長/口径比 (アスペクト比) が5以上であるナノホールが基盤上に束状に集積してなるナノホールアレイは光センサー用ナノホールアレイとして有用である。また、基盤は集電用電極としての機能を持たせることができる。

【0032】

13) TiO_2 からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの孔長/口径比 (アスペクト比) が5以上であるナノホールが基盤上に束状に集積してなるナノホールアレイは、フォトニック結晶用ナノホールアレイとして有用である。

【0033】

14) 式: MO_y (但し、MはZr、Fe、Ni、Ti、又はSiである。) で示される酸化物からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの孔長/口径比 (アスペクト比) が5以上であるナノホールが基盤上に束状に集積した層状ナノホールアレイであって、 Li_2O を担持した材料は CO_2 固定材料として有用である。

【0034】

15) 式: Li_xMO_y (但し、MはZr、Fe、Ni、Ti、又はSiである。) で示される酸化物からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの孔長/口径比 (アスペクト比) が5以上であるナノホールが基盤上に束状に集積した層状のナノホールアレイは CO_2 固定材料として有用である。

【0035】

16) Fe_2O_3 と ZrO_2 、 Fe_2O_3 と TiO_2 、 Fe_2O_3 と SnO_2 のいずれか一種類の組を含む積層酸化物からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの孔長/口径比 (アスペクト比) が5以上であるナノホールが基盤上に束状に集積した層状ナノホールアレイは、高密度記憶媒体用ナノホールアレイとしても有用である。

【発明の効果】

【0036】

本発明によれば、テンプレートのナノ構造を、一定の水溶液中への浸漬によって、目標酸化物で置換して各種酸化物からなるナノホール層を有する基盤を製造できる。本発明の、各種酸化物の基盤付ナノホールアレイは基盤により強固な構造強度を有するだけでなく、基盤に電極機能を持たせることができるので、電極を必要とする湿式太陽電池、熱電変換材料、Liイオンバッテリーの電極材料として特に有用なナノホールアレイを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0037】

本発明は図4(a)(b)(c),(d)で示す工程により実施され、図2で示す基盤付ナノホールアレイが製造される。

典型的テンプレートの作成

基盤として用いるテンプレートは基盤Pの上に高純度アルミニウム層Mを形成し、その層の主要面を陽極酸化することで、陽極酸化アルミナ層1がアルミニウム層M上に形成される。これに図5に示す処理を施すことにより陽極酸化アルミナの一部が目的酸化物により置換され、底部には酸化アルミニウム層が残存する(図4(d)参照)。酸化アルミナ層は全部が目的酸化物により置換されてもよい。

【0038】

フッ化物錯体イオン水溶液の調整

目的となる金属を含むフッ化物錯体溶液を $0.01 \text{ mol/l} \sim 0.5 \text{ mol/l}$ の濃度に調整する。代表的な調整の方法として以下に3種類の方法を示す。

1) $(\text{NH}_4)_2 \text{MF}_6$ (但し、式はMを4価として換算した時の一般式で、式中、Mは遷移元素、IA族元素、IIA族元素、IIIB族元素、IVB族元素、VB族元素またはVIB族元素を示す。)を純水に溶解し、適切な濃度に調整することによりフッ化物錯体イオン水溶液を得る。

2) $\text{NH}_4 \text{F} - \text{HF}$ 1.0 mol/l に MOOH (但し、式はMを3価として換算したときの一般式で、Mは遷移元素、IA族元素、IIA族元素、IIIB族元素、IVB族元素、VB族元素、またはVIB族元素を示す)もしくは MO_x を溶解し飽和させる。その後、溶液を適切な濃度に希釈することによりフッ化物錯体イオン水溶液を得る。

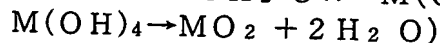
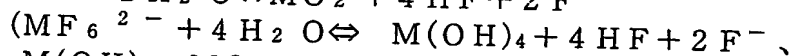
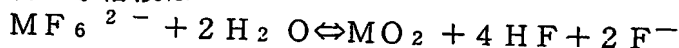
3) 純水に MF_x を溶解し、適切な濃度で調整することによりフッ化物錯体イオン水溶液を得る。

【0039】

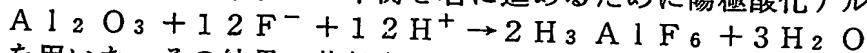
置換反応

本発明に係る置換技術とは、無機溶液プロセスにおいて、目的とする酸化物の析出反応が起こると同時に、基盤である陽極酸化アルミナの溶解反応が起こるものである。従来の転写技術では、まず図3(a)に示す基盤1(陽極酸化アルミナ)の孔2の中にPMMA(Poly methyl methacrylate(ポリメチルメタクリレート))等の有機物Mを充填し(図3(b))、その後陽極酸化アルミナ1を溶解し充填物Mを取り出す(図3(c))。もう一度目的とする物質Pで転写をした後に(図3(d))、PMMAを溶解することで目的とする酸化物ナノ構造体Pを得る技術(図3(f))であり、何度も同じ工程を繰り返す必要があるが、本発明に係る置換技術によると、一つの工程で図3(a)の状態から(f)に示すような基盤5上にチューブ状体4が束状に集積したナノホールアレイ3を得ることができる。

図5を用いて説明する。段落(0038)で作成したフッ化物錯体イオン水溶液に段落(0037)の陽極酸化アルミナを垂直に浸した。そのまま、適切な温度に保ったまま数十分から数時間放置し、酸化物ナノホールアレイを得た。金属フッ化物錯体イオン水溶液を含む水溶液は



の平衡状態にあり、この平衡を右に進めるために陽極酸化アルミナの溶解反応



を用いた。その結果、基盤上の酸化アルミナからなるナノ構造層の一部または全部が目的とする酸化物で置換され、ナノホールが束状に集積したナノホール構造が得られる。

【0040】

後処理

ナノホールアレイを純水中で数十秒間超音波洗浄した後にアセトン中にて数十秒間超音波洗浄を行う。この処理によってナノホールアレイ表面に析出した析出物を取り除くことができる。

【0041】

湿式太陽電池構成

図6に色素増感型太陽電池の模式図を示す。一般的には、透明な導電性ガラス板にTi

O_2 などの半導体粉末を焼き付け、更に色素を吸着させた電極を負極として用い、同じく導電性ガラス板の正極、そしてその間に電解質を挟んだような構造をしているが、本発明の TiO_2 ナノホールアレイを基盤上に形成し、これを用いることができる。この場合、透明な導電性ガラスを基盤とし、この上にアルミニウム膜を形成し、膜厚を約 $10\mu m$ とする。これを所定の電解液中で陽極酸化して酸化アルミニウムを導電性ガラス上に形成してこれを置換して TiO_2 のナノホールアレイとし、これを上記電極に使用する。(1) このセルに光が入射すると色素が光を吸収し、電子を放出する。(2) この電子は、半導体である TiO_2 にすばやく移動し、電極に伝わり、対極にて電解質を還元する。(3) 電解質は色素に電子を与えることで酸化され、再び始めの状態に戻る。この(1)～(3)の工程を繰り返すことにより電気を発生させるが、負極に用いている TiO_2 粉末の代わりに TiO_2 ナノホールアレイを用いることで、電極と電解質との接触面積を大幅に向上させることができることから、良い光電変換効率を得られる。

【0042】

(6) 光触媒材料

図7に光触媒材料の模式図を示す。 TiO_2 に光が入射すると電子・ホール対が生成される。この電子やホールが外部に放出されることで酸化・還元反応が生じる。 TiO_2 ナノホールアレイを用いることで、 TiO_2 の光を吸収する面積が増大することから、良い分解効率を得られる。

【0043】

(7) 熱電変換材料

図8に熱電変換材料の模式図を示す。熱電変換材料とは、ゼーベック効果を利用して熱を電気に直接変換する材料である。p型半導体及びn型半導体のそれぞれの両端に温度差をつけることによって、半導体内に電氣的な偏りができ、熱起電力を発生させることができる。

熱電変換材料の性能向上のためには、高い電気伝導率とゼーベック係数並びに低い熱伝導率を同時に併せ持つことが要求される。酸化物ナノホールアレイのホール中に金属元素を充填した複合材料を用いることにより、酸化物部分で高いゼーベック係数を、金属部分で高い電気伝導率を得ることができる。また、酸化物ナノホールアレイの壁面の厚さをシングルナノサイズとすることで、電気キャリアはそのままフォノンのみを散乱させることが可能となり、延いては格子熱伝導率を大幅に低減できる。酸化物ナノホールアレイの種類としては、バルク材でも高い性能を示す ZnO が理想的であるが、 TiO_2 等のその他の酸化物についても充填した金属部分で効率的な電気伝導が達成でき、高い性能を得ることができる。この場合は、基盤部分を導電性金属を用いることにより、電極として用いることができる。

【0044】

(8) Liイオンバッテリー

図9にLiイオンバッテリーの模式図を示す。Liイオンバッテリーは正極材料・負極材料が電解質のLiイオンと反応し、充電・放電を行う。正極に V_2O_5 ナノホールアレイを用いることで、電解質との反応面積が大きくなるために、エネルギー密度が大きくなる。そして、基盤は正極の集電用電極として用いることができる。

【実施例1】

【0045】

$10mm \times 30mm \times 500\mu m$ (厚さ) のアルミニウム板の表面を、 $20^\circ C$ で5分間、 H_3PO_5 の $0.3mol/l$ 溶液中・ $200V$ で陽極酸化することで、表面が陽極酸化アルミナで覆われたアルミニウム板を得た。(試料1とする)

他方、 H_2O と $(NH_4)_2TiF_6$ を調合することで $0.1mol/l$ のフッ化チタン錯体溶液を得た。(溶液1とする)

試料1を溶液1中に $20^\circ C$ で120分間放置することで、アルミニウム板表面の酸化アルミニウムが TiO_2 で置換された、基盤付 TiO_2 ナノホールアレイを得た。

図11にその表面のSEM観察像を示す。

【実施例 2】

【0046】

(基盤付 SnO_2 ナノホールアレイの作成)

上記実施例 1 と同様のテンプレートを用意し、他方、 H_2O と $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$ とでフッ化スズ錯体溶液を調整し、該溶液にテンプレートを放置すると、基板の酸化アルミナが SnO_2 で置換された基盤付ナノホールアレイが得られた。

【実施例 3】

【0047】

(基盤付 ZrO_2 ナノホールアレイの作成)

上記実施例 1 と同様のテンプレートを用意し、他方、 H_2O と $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ とでフッ化ジルコン錯体溶液を調整し、該溶液にテンプレートを放置すると、基板の酸化アルミナが ZrO_2 で置換された基盤付ナノホールアレイが得られた。

【実施例 4】

【0048】

(FeOOH ナノホールアレイの作成)

上記実施例 1 と同様のテンプレートを用意し、他方、 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ と FeOOH とでフッ化鉄錯体溶液を調整し、該溶液にテンプレートを放置すると、基板の酸化アルミナが FeOOH で置換された基盤付ナノホールアレイが得られた。

【実施例 5】

【0049】

(ZnO ナノホールアレイの作成)

上記実施例 1 と同様のテンプレートを用意し、他方、 H_2O と ZnF_2 とでフッ化亜鉛錯体溶液を調整し、該溶液にテンプレートを放置すると、基板の酸化アルミナが ZnO で置換された基盤付ナノホールアレイが得られた。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図 1】 陽極酸化アルミナのナノ構造の概略図である。

【図 2】 本発明に係るナノホールアレイの概略図である。

【図 3】 従来方法の工程図である。

【図 4】 本発明の製造工程を示す工程図である。

【図 5】 置換反応工程を示す概念図である。

【図 6】 本発明の酸化チタンナノホールアレイを湿式太陽電池に適用した場合の概念図である。

【図 7】 本発明の酸化チタンナノホールアレイを光触媒材料に適用した場合の概念図である。

【図 8】 本発明の酸化亜鉛ナノホールアレイを熱電変換材料に適用した場合の概念図である。

【図 9】 本発明の酸化バナジウムナノホールアレイをリチウムイオンバッテリーの正極に適用した場合の概念図である。

【図 10】 (a) は一方の面のみに孔を有するナノホールアレイ層、(b) は貫通孔が存在するナノホールアレイ層を示す概略断面図である。

【図 11】 基盤付酸化物ナノホールアレイの顕微鏡写真である。

【符号の説明】

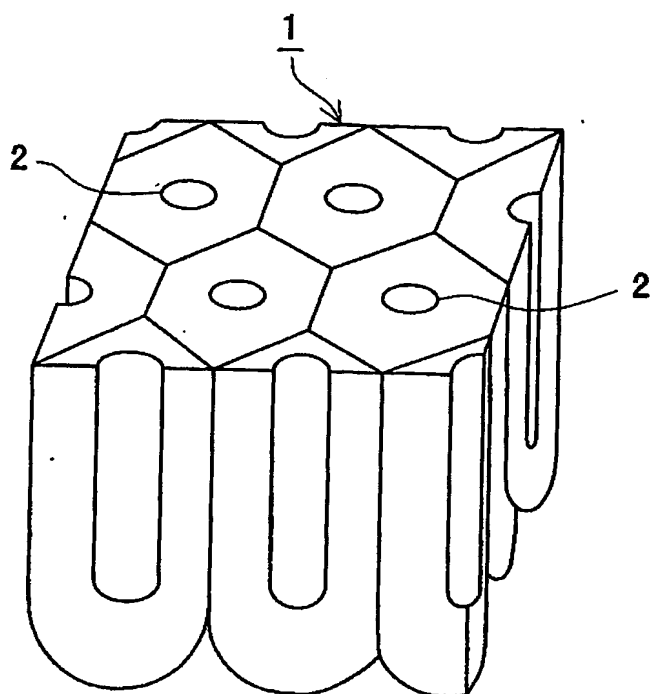
【0051】

- 1 基盤
- 2、102、104 孔
- 3 酸化物ナノホールアレイ
- 4 チューブ状体
- 5 基盤
- M 充填物

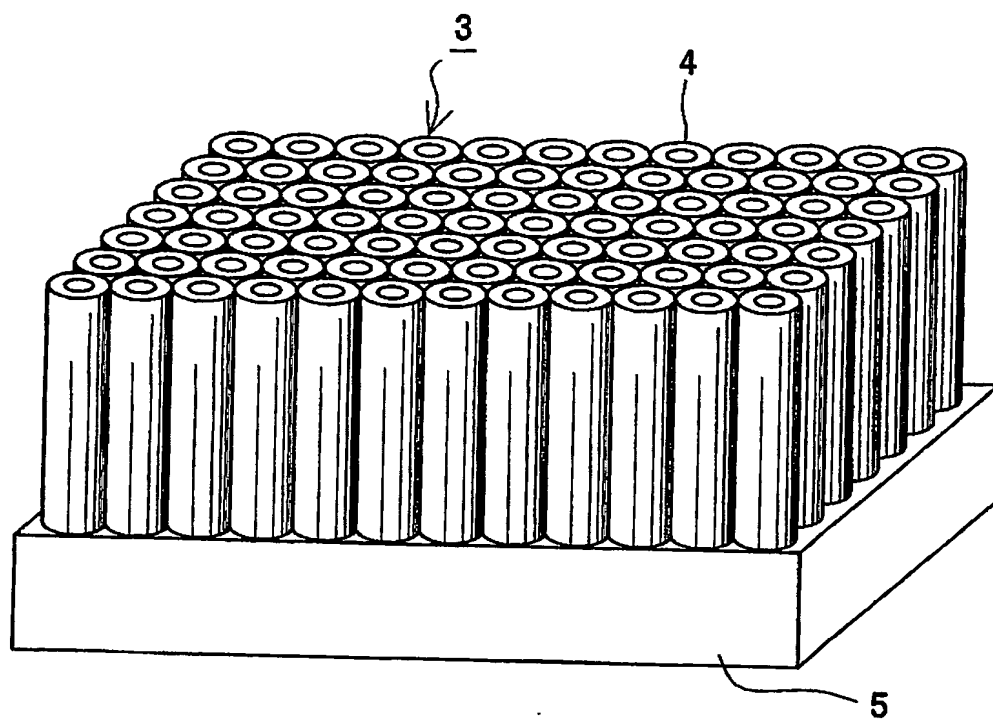
P 目的とする酸化物ナノ構造体

【書類名】 図面

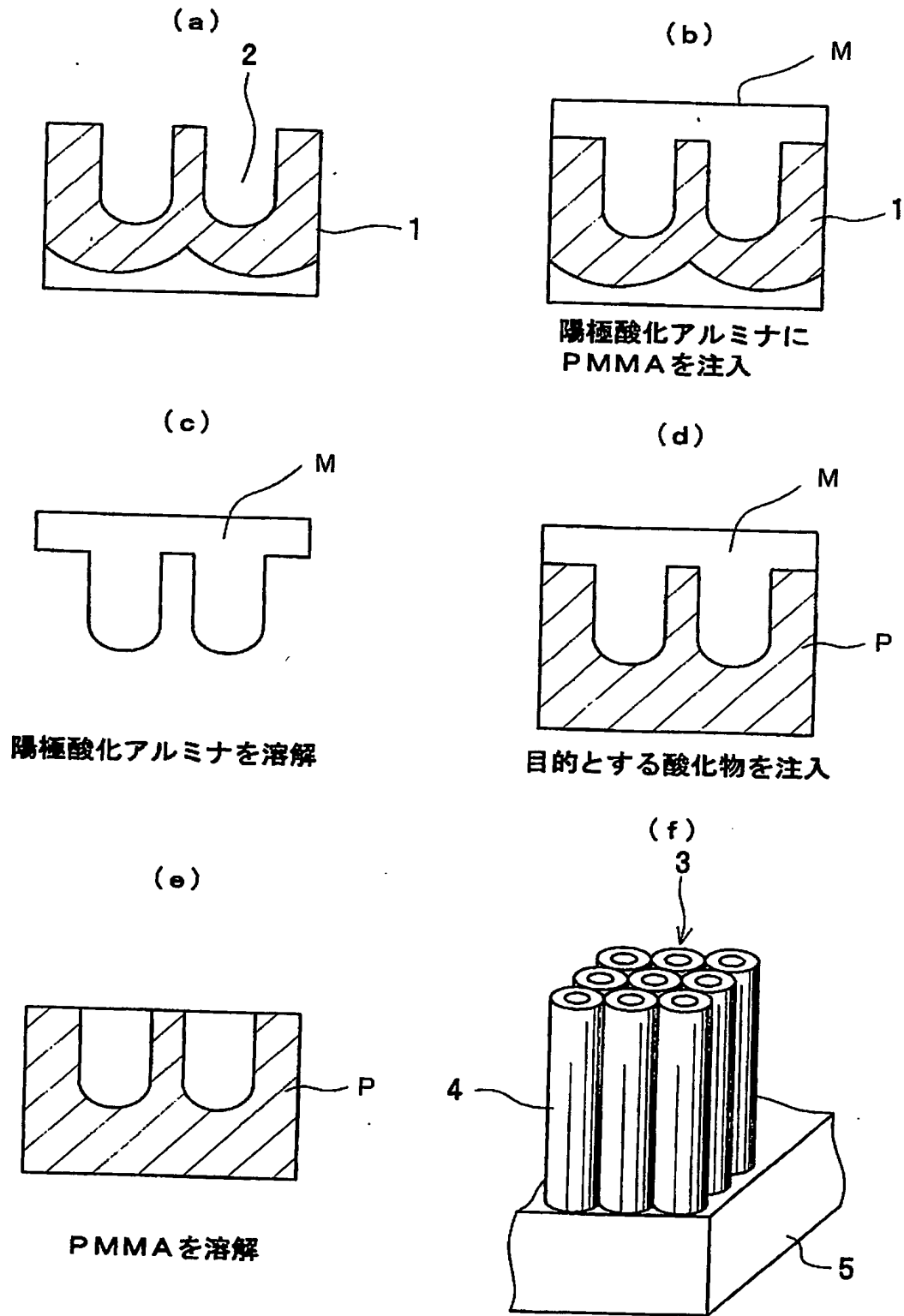
【図 1】



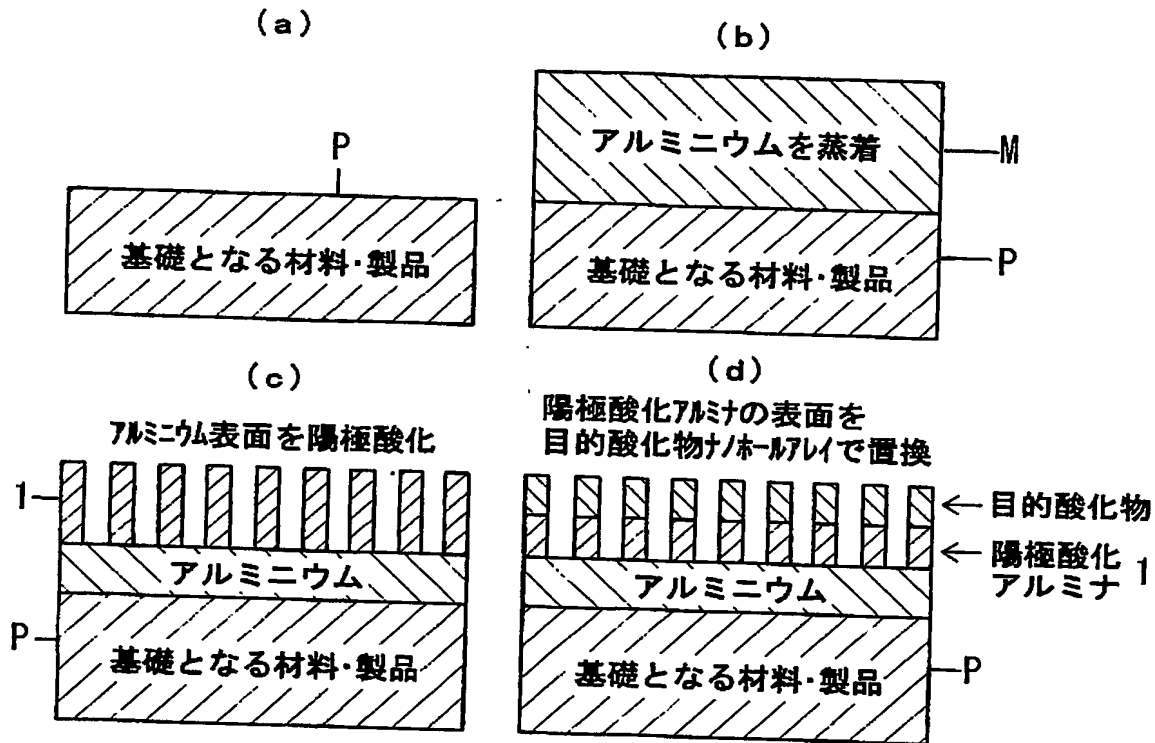
【図 2】



【図 3】



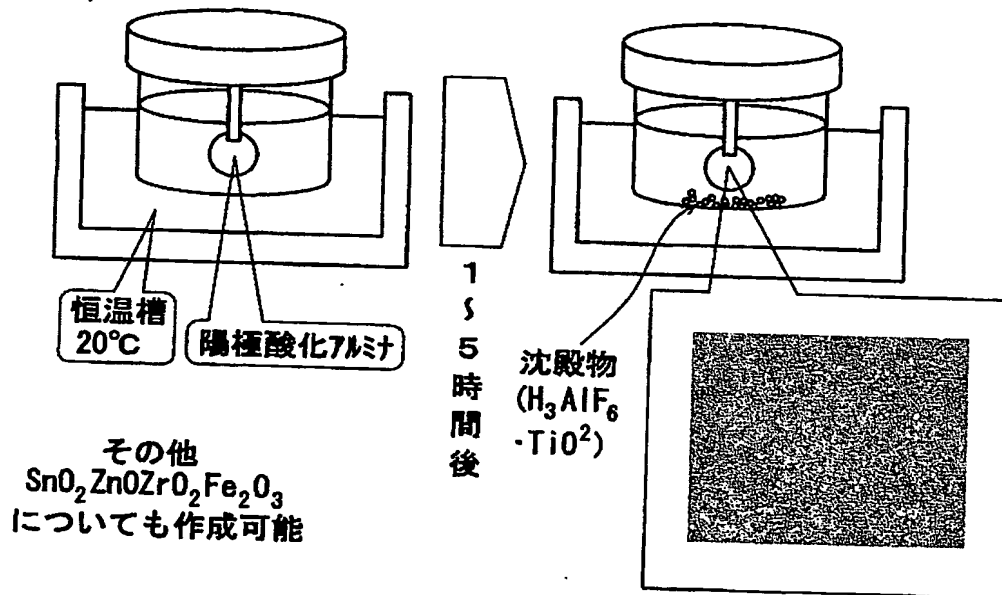
【図 4】



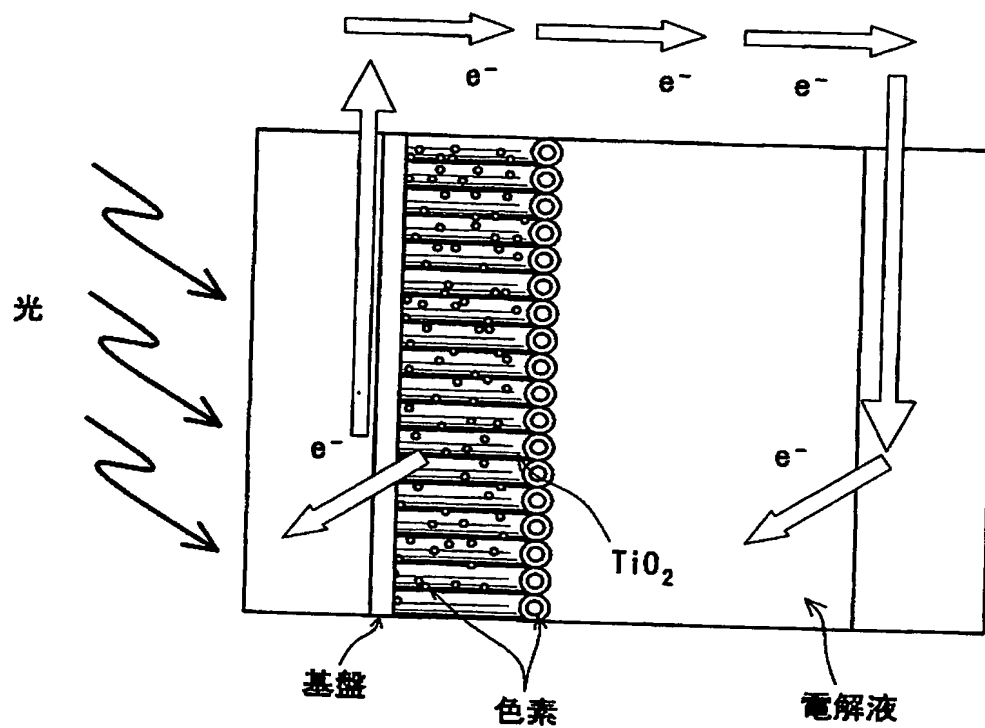
【図 5】

酸化物ナノホールレイの作成方法(例:チタン7の場合)

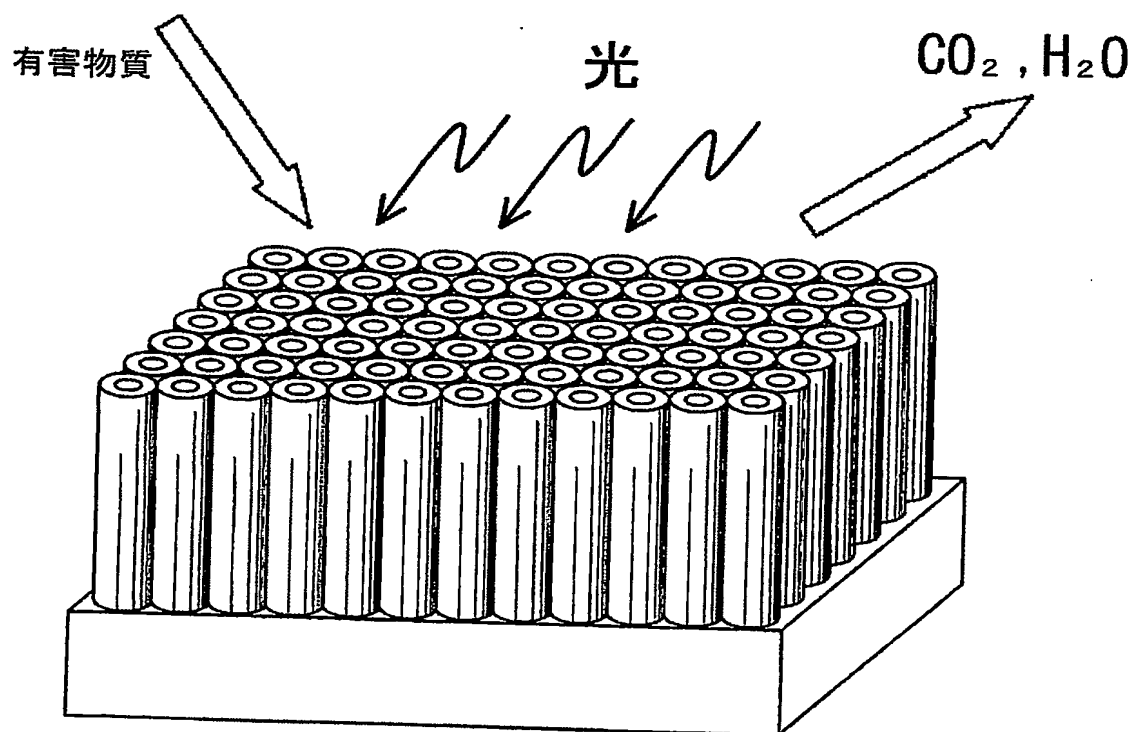
$(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$
0.1mol/l



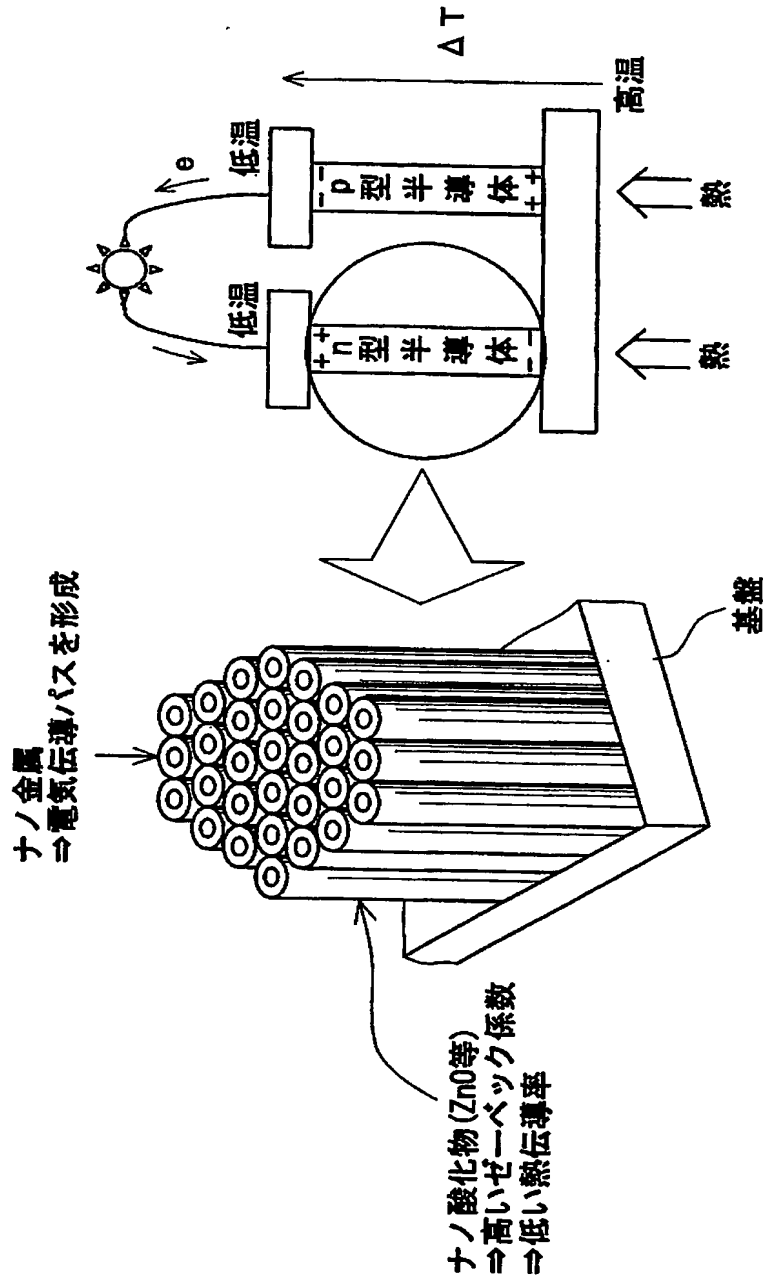
【図6】



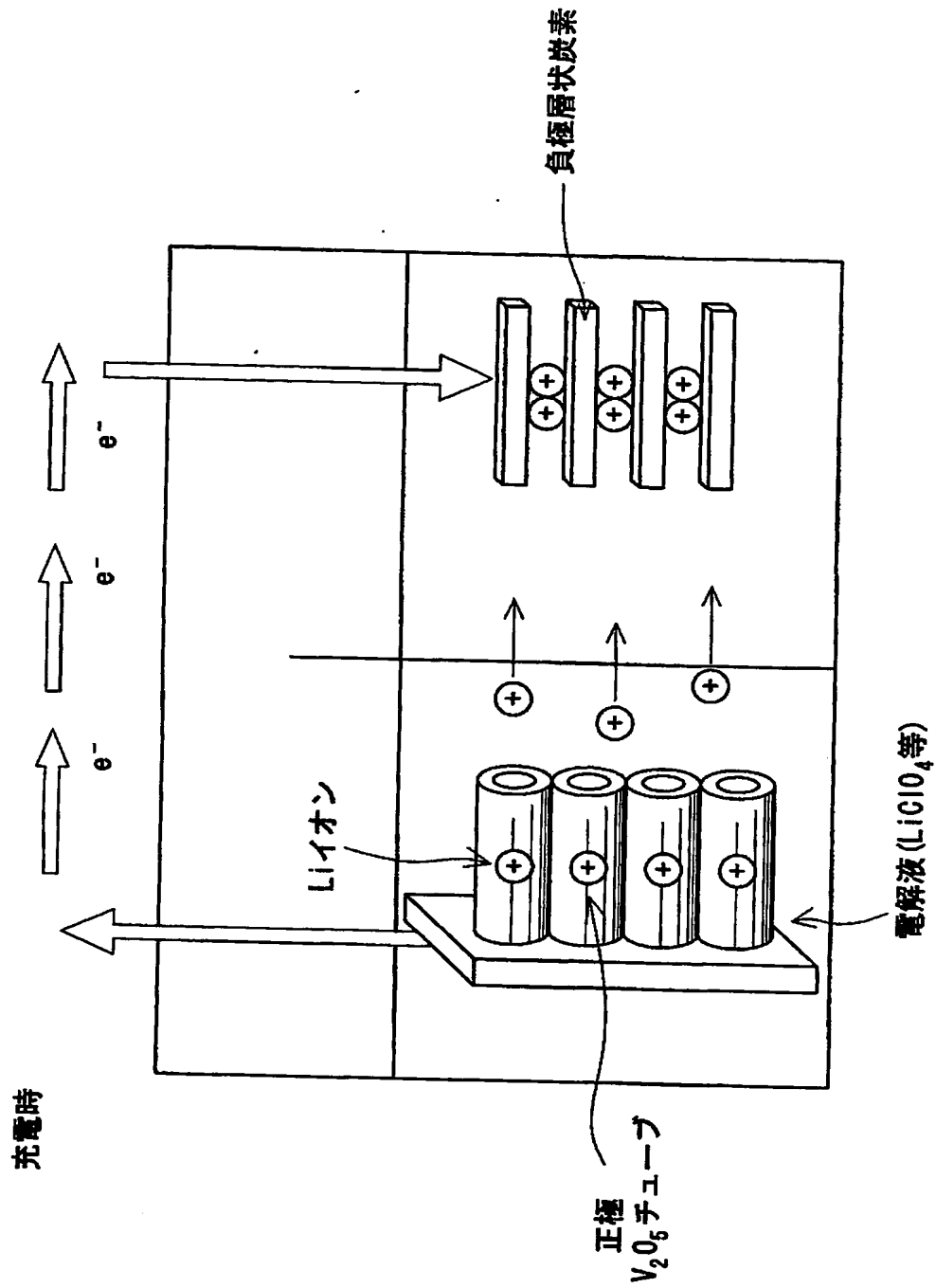
【図7】



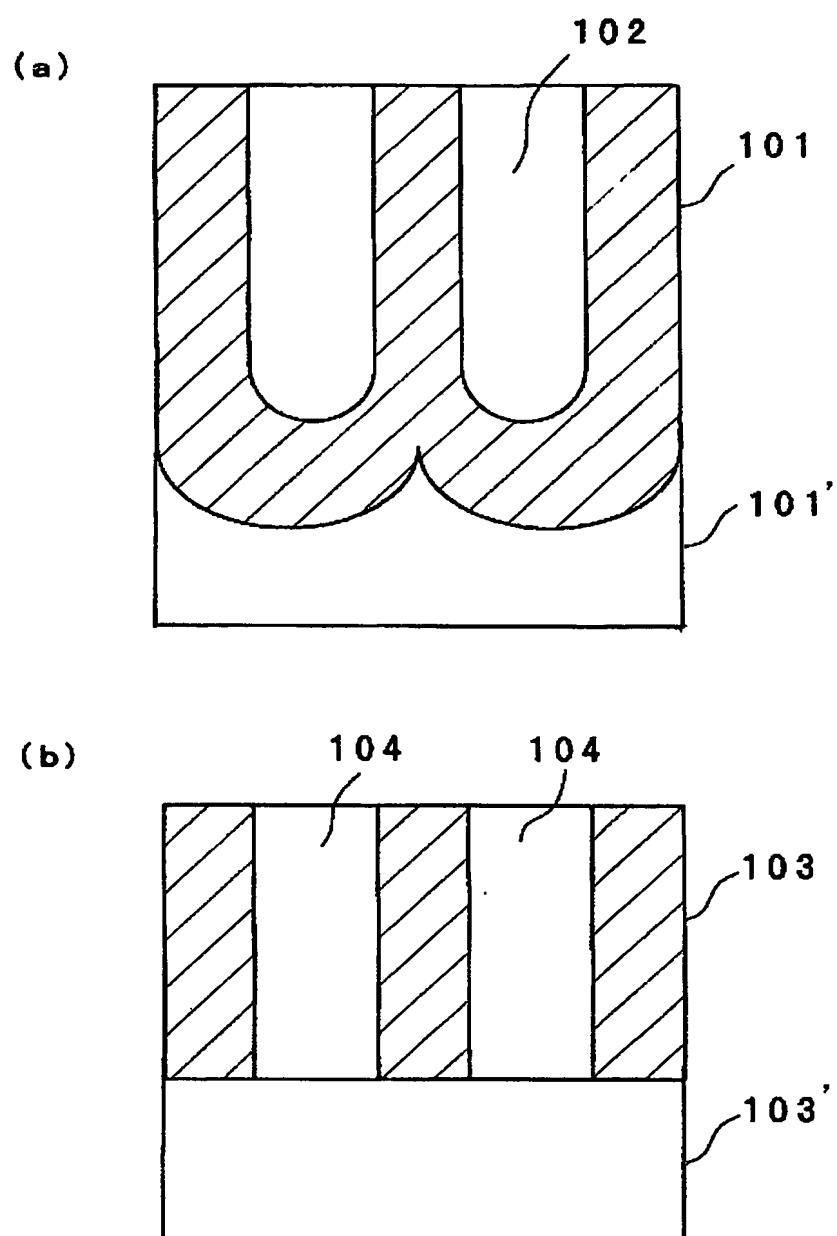
【図 8】



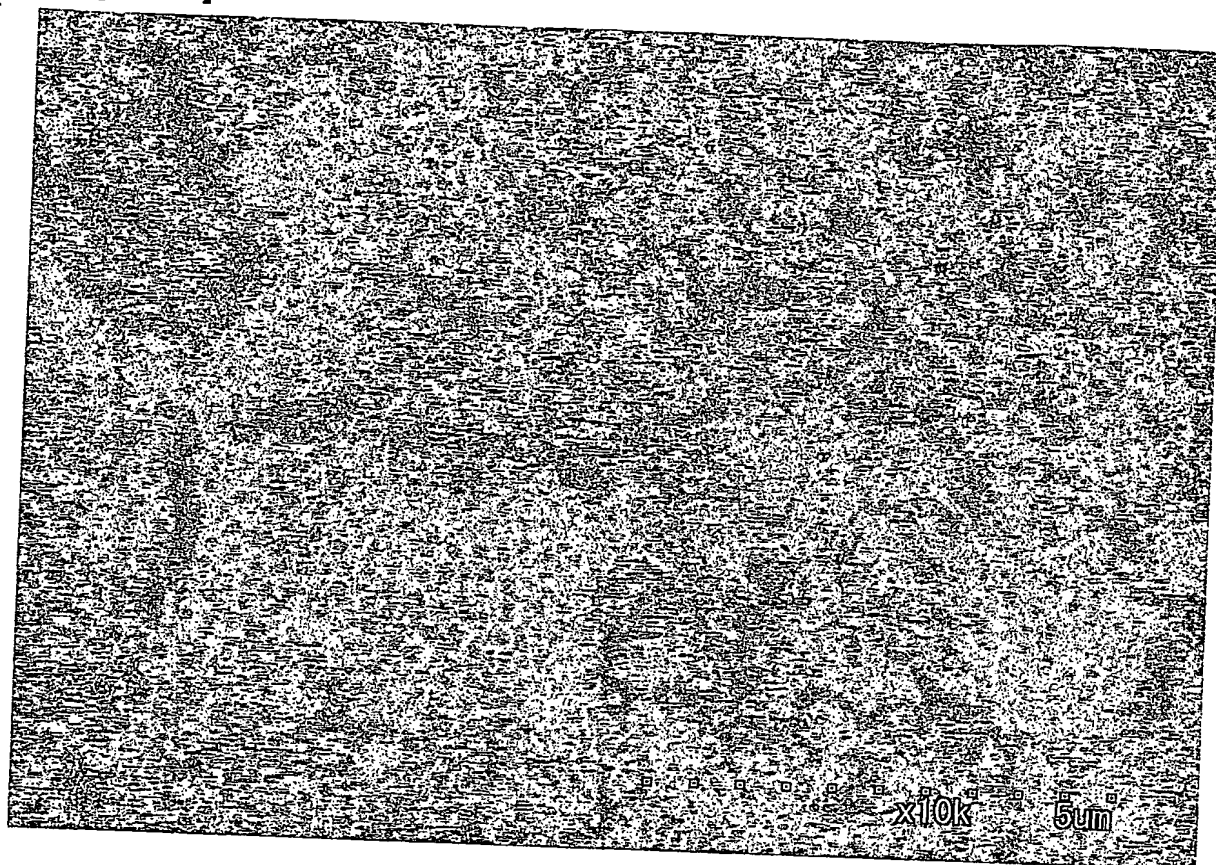
【図 9】



【図10】



【図 11】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 目標酸化物を、電解することなく直接所望の酸化物のナノホールアレイを製造する方法、構造耐性を有するナノホールアレイ及びそのナノホールアレイの各種有用な用途を提供すること。

【解決手段】 遷移元素、I A 族元素、II A 族元素、IIIB 族元素、IVB 族元素、VB 族元素、またはVIB 族元素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種で、目標酸化物の金属元素を含むフッ化物錯体イオンが存在する溶液に、酸化物からなるナノ構造体を基盤上に有するテンプレートを浸漬し、テンプレートの酸化物を目標酸化物で置換する。

【選択図】 図 2

特願 2003-277714

ページ: 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[801000061]

1. 変更年月日

2001年 9月13日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区本町橋2番5号 マイドームおおさか内

氏 名

財団法人大阪産業振興機構

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.